(9) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

Offenlegungsschrift
 DE 2242222 A 4

₀₀ DE 3313332 A1



DEUTSCHES PATENTAMT

(1) Aktenzeichen: P 33 13 332.8 (2) Anmeldetag: 13. 4. 83

Offenlegungstag: 18. 10. 84

(5) Int. Cl. 3:

C08 K 5/16 C08 K 5/34

C 08 K 5/06 C 08 L 27/06 D 06 L 3/12

(7i) Anmelder:

Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

② Erfinder:

Martini, Thomas, Dr., 6233 Kelkheim, DE; Probst, Heinz, 6231 Sulzbach, DE

Behördeneigentum

(5) Mischungen von optischen Aufhellern zum Aufhellen von Polyvinylchlorid

Ra Mischungen von 1-[4-Sulfonylphenyl]-3-phenyl-pyrazolin-Derivaten und entweder einer Verbindung der Formeln

(2)

(3)

BEST AVAILABLE COPY

COPY

oder einem Gemisch von stellungsisomeren Bis-cyano-styryl-benzol-Verbindungen. Diese Mischungen eignen sich ausgezeichnet zum Aufhellen von Polyvinylchlorid in der Masse.

Patentansprüche:

- 15

. 20

25

30

35

HOE 83/F 057

Mischungen von optischen Aufhellern bestehend aus
 bis 99 Gew.-% einer Verbindung der Formel 1

5. (Y) m (1)

worin R C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Amino-alkyl, C₁-C₆-Alkylamino-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Dialkyl-amino-C₁-C₆-alkyl, Amino, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-Dialkylamino, Y C₁-C₆-Alkly, Chlor, Brom oder Wasserstoff und m eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten,

und 99 bis 1 Gew.-% einer Verbindung der folgenden Formeln 2 bis 8

$$\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{CH} = \text{CH} \\
\text{OCH}_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{CH} = \text{CH} \\
\text{OCH}_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{OCH}_3
\end{array}$$

COPY

$$CH = CH - CH_3$$
 (5)

$$NC - CH = CH - CH = CH - CN$$
 (6)

$$C_{\rm N} = C_{\rm H} - C_{\rm H} = C_{\rm H} - C_{\rm N}$$

$$C_{\rm N} = C_{\rm H} - C_{\rm N}$$

$$C_{\rm N} = C_{\rm H} - C_{\rm N} - C_{\rm N}$$

$$C_{\rm N} = C_{\rm H} - C_{\rm N} - C$$

$$\begin{array}{c}
\text{CN} \\
\text{CH} = \text{CH} \\
\text{CH} = \text{CH} \\
\text{CN}
\end{array}$$
(8)

oder jeweils 99 bis 1 Gew.% eines Gemischs bestehend aus 15 bis 28 Gew. % einer Verbindung der Formel

$$NC$$
— CH = CH — CH = CH — CN

15 bis 28 Gew. % einer Verbindung der Formel

$$CH = CH - CH = CH - CN$$

und 44 bis 70 Gew.% einer Verbindung der Formel

NC
$$\leftarrow$$
 CH $=$ CH \leftarrow CH $=$ CH \leftarrow CN

eines Gemischs bestehend aus
15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel

$$NC - CH = CH - CH = CH - CN$$

15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel

$$CN$$
 $CH = CH - CH = CH - CN$

und 44 bis 70 Gew. & einer Verbindung der Formel

NC
$$CH = CH - CH = CH - CH$$

oder eines Gemischs bestehend aus 15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel

$$CH = CH - CH = CH - CH$$

15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel

$$CH = CH - CH = CH - CN$$

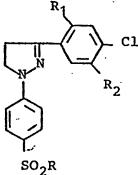
und 44 bis 70 Gew.% einer Verbindung der Formel

$$CH = CH$$

$$COPY$$

2. Mischungen nach Anspruch 1 enthaltend eine Verbindung der Formel R_1

5



- 10

worin R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, R_1 Wasserstoff oder Chlor und R_2 Wasserstoff oder C_1-C_3 -Alkyl bedeutet.

- 3. Mischungen nach Anspruch 1 bestehend aus 1 bis 30

 Gew.-% einer Verbindung der Formel 1 und 99 bis 70

 Gew.-% einer Verbindung der Formeln 2 bis 7.
 - 4. Verwendung der Mischungen nach Anspruch 1 zum Aufhellen von Polyvinylchlorid in der Masse.

Dr.OT/Pa

Mischungen von optischen Aufhellern zum Aufhellen von Polyvinylchlorid

Aus den deutschen Patentschriften 1 237 124 und 2 011 552 ist bereits die Verwendung von 1,3-Diphenylpyrazolderivaten zum Aufhellen von Fasern aus Polyamid und Polyacrylnitril bekannt. Es wurde nun gefunden, daß sich die optischen Aufheller dieses Typs in Mischung mit anderen optischen Aufhellern zum Aufhellen von Polyvinylchlorid in der Masse eignen, wobei deutliche Synergismen zu beobachten sind.

Gegenstand der Erfindung sind Mischungen von optischen

10 Aufhellern bestehend aus 1 bis 99 Gew.-% einer Verbindung
der Formel 1

20

15

worin R C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Aminoalkyl, C₁-C₆-Alkylamino-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Dialkylamino-C₁-C₆-alkyl, Amino, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-Dialkylamino, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-Dialkylamino, C₁-C₆-Alkyl, Chlor, Brom oder Wasserstoff und m eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten,

und 99 bis 1 Gew.-% einer Verbindung der folgenden Formeln 2 bis 8

30

$$(2)$$

COPY

$$\begin{array}{c|c}
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\$$

$$CH = CH - CH_3$$
 (5)

$$NC - CH = CH - CH = CH - CN$$
 (6)

$$CH = CH - CH = CH - CN$$

$$CN$$

$$CN$$

$$CN$$

oder jeweils 99 bis 1 Gew.% eines Gemischs bestehend aus 15 bis 28 Gew. % einer Verbindung der Formel

$$NC-CH = CH-CH = CH-CN$$

15 bis 28 Gew. % einer Verbindung der Formel

und 44 bis 70 Gew.% einer Verbindung der Formel

$$NC - CH = CH - CH = CH - CH$$

eines Gemischs bestehend aus 15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel

$$NC - CH = CH - CH = CH - CN$$

15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel

$$CN$$
 $CH = CH - CH = CH - CN$

und 44 bis 70 Gew.% einer Verbindung der Formel

$$NC - CH = CH - CH = CH - CN$$

oder eines Gemischs bestehend aus 15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel

15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel

$$CH = CH - CH = CH - CH$$

und 44 bis 70 Gew.% einer Verbindung der Formel

10
$$CH = CH$$
 $CH = CH$

Von den Verbindungen der Formel 1 sind diejenigen bevorzugt, 5 bei denen R Hydroxyethyl, Amino, Aminoethyl oder Dimethylaminoethyl bedeutet sowie diejenigen Verbindungen der folgenden Formel 1 a

20
$$\begin{array}{c|c}
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\$$

worin R₁ Wasserstoff oder Chlor und R₂ Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl bedeutet. Vorzugsweise enthalten die Mischungen 1 bis 30 Gew.-% eines Aufhellers der Formel 1 und entsprechend 99 bis 70 Gew.-% eines Aufhellers der Formel 2 bis 8 bzw. der beschriebenen Mischungen von stellungsisomeren Bis-cyano-styryl-benzol-Verbindungen. Im einzelnen richtet sich das Mischungsverhältnis nach der gewünschten Nuance. So erhält man mit zunehmendem Anteil eines Aufhellers der Formel 1 eine mehr rote Nuance, während mit zunehmendem Anteil der anderen Aufheller die Nuance mehr

10

in den blaustichigen Bereich verschoben wird. Bei den Mischungen im Anschluß an die Formel 8 handelt es sich um statistische Gemische von drei verschiedenen stellungsisomeren Verbindungen, wie sie bei der Synthese anfallen können.

5 Diese Synthese ist beispielsweise in der Europäischen Patentschrift 23 028 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Mischungen eignen sich sehr gut zum optischen Aufhellen von Polyvinylchlorid.

10

Sie können zusammen mit weiteren Kunststoffadditiven eingesetzt werden, wie z.B. Pigmenten in Form von Kreide, Titandioxid, Zinksulfid u.a., Lichtschutzmitteln, Gleitmitteln, Haftmitteln, Antioxidantien oder Weichmachern. Die Menge 15 der eingesetzten Hilfsmittel ist für die Aufheller unkritisch und richtet sich nach den Anforderungen der Kunststoffverarbeitung. So hat es sich beispielsweise gezeigt, daß mit den erfindungsgemäßen Mischungen hervorragende Lichtechtheiten erzielt werden ohne wesentliche 20 Beeinflussung der Aufhellungseffekte, wenn in Gegenwart von Lichtschutzmitteln des Typs der sterisch gehinderten Amine gearbeitet wird. Hier können die Lichtechtheitswerte bei PVC bis zu zwei Noten verbessert werden. Die Aufhellungseffekte der erfindungsgemäßen Mischungen können 25 noch gesteigert werden, wenn in Gegenwart geringer Mengen von Nuancierfarbstoffen gearbeitet wird.

Vorteilhafterweise arbeitet man die erfindungsgemäße Aufhellermischung in die eines der zugesetzten Hilfsmittel

30 ein, z.B. in Kreide, um die Dosierung zu erleichtern. Auch die Herstellung von Masterbatches, d.h. Aufhellerkonzentraten in PVC mit einem Gehalt bis zu 2°% an Aufheller, ist möglich.

35 Die Mengen an der beschriebenen Aufhellermischung in PVC richten sich nach dem gewünschten Weißgrad und dem Kunststofftyp. Transparentes PVC kann schon mit 1 - 20 ppm der Mischung deutlich aufgehellt werden, während bei pigmentierten Kunststoffen bis zu 500 ppm eingearbeitet werden können. Hier muß jedoch dem Sättigungsgrad des einzelnen Aufhellers Rechnung getragen werden. Die Auf-

heller der Formel 1 selbst haben ein ausgezeichnetes Aufbauvermögen, wobei selbst noch Mengen von 500 ppm und mehr keinerlei Sättigungseffekt aufweisen. Die Sättigungsgrenze wird hier durch die Mischungskomponenten der Formeln 2 - 8 vorgegeben.

10

Beispiel 1

72,5 Teile Polyvinylchlorid-Pulver

23,8 Teile Di-2-ethylhexyl-phthalat

15 2,0 Teile Titandioxid

1,5 Teile Barium-Cadmium-Stabilisator

0,2 Teile Gleitmittel auf Montanwachsbasis und insgesamt 0,001 Teile Aufheller wie in den nachfolgenden Tabellen aufgeführt, wurden mit einem Rollbock homogenisiert.

20

Das Gemisch wurde dann auf einem Walzenstuhl zwischen polierten, geheizten Stahlwalzen durch Friktion plastifiziert. Zeit: 10 Minuten, Temperatur: 160°C.

Anschließend walzte man zu einer etwa 0,5 mm dicken Folie aus, die man abzieht und deren Weißgrad man an mehreren Stellen mißt und mittelt. Die so ermittelten Weißgrade (nach Ciba-Geigy) sowie die entsprechenden Nuancen sind für verschiedene Mischungsverhältnisse in den folgenden 30 Tabellen zusammegefaßt.

Als Verbindungen unter der Formel 1 wurden die Aufheller mit der folgenden Konstitution eingesetzt:

C1
(1 a)
$$SO_2CH_2CH_2OH$$

Aufheller	GewTeile	Aufheller	GewTeile	Weißgrad c.g. Nuance		
1 a	10	••		148 - 0.2 B		
1 a	9	2	1	152 0.2 B ~		
1 a .	7	2	3	156 0.4 B		
1 a	5	2	. 5	159 0.7 G		
1 a	3	2	7 .	161 0.8 G		
1 a	1	2	9	162 1.0 G		
-		2	10	162 1.1 G		
1 a	10	***	- .	148 - 0.2 B		
1 a ·	9 .	3	1	153 0.0 B		
1 a	7	3	3	155 0.3 B		
1 a	5	3	5	160 0.7 G		
1 a	3	3	7	162 0.7 G		
1 a	1	3	9	163 1.0 G		
_		3	10	162 1.2 G		
1 a	10	-	-	149 - 0.2 B		
1 a	9	4	1	157 0.0 B		
1 a	7	4	3	163 0.1 B		
1 a	5	4 .	5	169 0.2 B		
1 a	3	4	7	173 0.4 B		
1 a	_ 1	4	9	178 0.4 B		
<u> </u>		4	10	17 0.5 G		
1 a	10	-	_	148 - 0.2 B		
1 a	9	5	1	155 0.1 B		
1 a	- 7	5	3	163 0.3 B		
1 a 🖺	5	5 .	. 5	170 0.4 B		
1 a	3	5	7	176 0.7 G		
1 a	1	5	9	180 0.9 G		
<u>-</u>	<u>-</u>	5	10	178 1.0 G		

-8- 14

Aufheller	GewTeile	Aufheller	GewTeile	Weißgrad c.g. Nuance
1 a	10	-		150 - 0.2 B
1 a	9	7	1	1590.1 B
1 a	7	7	3	167 - 0.1 B
1 a	5	7	5	175 0.1 B -
1 a	3	. 7	7	180 0.2 B
1 a	1	7	9	183 0.4 B
-	_	7	10	185 0.4 B
	······································			
1 a	10	_	-	152 - 0.2 B
1 a	9	6	1	160 - 0.0 B
1 a	7	6	3	169 + 0.3 G
1 a	5	6	5	172 0.5 G
1 a	3	6	7	178 0.7 G
1 a	1	6	9	181 0.9 G
-	-	6	10	182 0.9 G
1 b	10		-	154 0.1 B
1 b	9	3	1	159 0.5 G
1 b	7	3	3	162 0.6 G
1 b	· 5	3	5	166 0.8 G
1 b	3	3	7	168 1.0 G
1 b	1 '	3 .	. 9	170 1.0 G
-	-	3	10	168 1.2 G



19 BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**

Patentschrift ® DE 33 13 332 C 2

(5) Int. Cl.5: C 08 K 5/3445



C 08 K 5/3475 C 08 K 5/16 C 08 K 5/06 C 08 L 27/06

D 06 L 3/12



(21) Aktenzeichen: P 33 13 332.8-43 2 Anmeldetag: 13. 4.83 43 Offenlegungstag: 18. 10. 84

Veröffentlichungstag der Patenterteilung:

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:

Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

② Erfinder:

Martini, Thomas, Dr., 6233 Kelkheim, DE; Probst, Heinz, 6231 Sulzbach, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-PS 20 11 552 **DE-PS** 12 37 124 DE 28 27 749 A1 DE-OS 23 52 245 FR 14 15 977 EP 00 23 028 B1

(54) Mischungen von optischen Aufhellern und ihre Verwendung zum Aufhellen von Polyvinylchlorid



Beschreibung

Aus den deutschen Patentschriften 12 37 124 und 20 11 552 ist bereits die Verwendung von 1,3-Diphenylpyrazolderivaten zum Aufhellen von Fasern aus Polyamid und Polyacrylnitril bekannt. Es wurde nun gefunden, daß sich die optischen Aufheller dieses Typs in Mischung mit anderen optischen Aufhellern zum Aufhellen von Polyvinylchlorid in der Masse eignen, wobei deutliche Synergismen zu beobachten sind.

Gegenstand der Erfindung sind die in Anspruch 1 angegebenen Mischungen von optischen Aufhellern und ihre Verwendung gemäß Anspruch 2.

Von den Verbindungen der Formel 1 sind diejenigen bevorzugt, bei denen R Hydroxyethyl oder Amino bedeutet.

Vorzugsweise enthalten die Mischungen 1 bis 30 Gew.-% eines Aufhellers der Formel 1 und entsprechend 99 bis 70 Gew.-% eines Aufhellers der Formeln 2 bis 8. Im einzelnen richtet sich das Mischungsverhältnis nach der gewünschten Nuance. So erhält man mit zunehmendem Anteil eines Aufhellers der Formel 1 eine mehr rote Nuance, während mit zunehmendem Anteil der anderen Aufheller die Nuance mehr in den blaustichigen Bereich verschoben wird.

Die erfindungsgemäßen Mischungen eignen sich sehr gut zum optischen Aufhellen von Polyvinylchlorid.

Sie können zusammen mit weiteren Kunststoffadditiven eingesetzt werden, wie z. B. Pigmenten in Form von Kreide, Titandioxid, Zinksulfid u. a., Lichtschutzmitteln, Gleitmitteln, Haftmitteln, Antioxidantien oder Weichmachern. Die Menge der eingesetzten Hilfsmittel ist für die Aufheller unkritisch und richtet sich nach den Anforderungen der Kunststoffverarbeitung. So hat es sich beispielsweise gezeigt, daß mit den erfindungsgemäßen Mischungen hervorragende Lichtechtheiten erzielt werden ohne wesentliche Beeinflussung der Aufhellungseffekte, wenn in Gegenwart von Lichtschutzmitteln des Typs der sterisch gehinderten Amine gearbeitet wird. Hier können die Lichtechtheitswerte bei PVC bis zu zwei Noten verbessert werden. Die Aufhellungseffekte der erfindungsgemäßen Mischungen können noch gesteigert werden, wenn in Gegenwart geringer Mengen von Nuancierfarbstoffen gearbeitet wird.

Vorteilhafterweise arbeitet man die erfindungsgemäße Aufhellermischung in die eines der zugesetzten Hilfsmittel ein, z.B. in Kreide, um die Dosierung zu erleichtern. Auch die Herstellung von Masterbatches, d. h. Aufhellerkonzentraten in PVC mit einem Gehalt bis zu 2% an Aufheller, ist möglich.

Die Mengen an der beschriebenen Aufhellermischung in PVC richten sich nach dem gewünschten Weißgrad und dem Kunststofftyp. Transparentes PVC kann schon mit 1-20 ppm der Mischung deutlich aufgehellt werden, während bei pigmentierten Kunststoffen bis zu 500 ppm eingearbeitet werden können. Hier muß jedoch dem Sättigungsgrad des einzelnen Aufhellers Rechnung getragen werden. Die Aufheller der Formel 1 selbst haben ein ausgezeichnetes Aufbauvermögen, wobei selbst noch Mengen von 500 ppm und mehr keinerlei Sättigungseffekt aufweisen. Die Sättigungsgrenze wird hier durch die Mischungskomponenten der Formeln 2-8 vorgegeben.

Beispiel 1

72,5 Teile Polyvinylchlorid-Pulver

23,8 Teile Di-2-ethylhexyl-phthalat

f) 2,0 Teile Titandioxid

1,5 Teile Barium-Cadmium-Stabilisator

0,2 Teile Gleitmittel auf Montanwachsbasis und insgesamt

0,001 Teile Aufheller wie in den nachfolgenden Tabellen aufgeführt, wurden mit einem Rollbock homogenisiert.

Das Gemisch wurde dann auf einem Walzenstuhl zwischen polierten, geheizten Stahlwalzen durch Friktion plastifiziert.

Zeit: 10 Minuten, Temperatur: 160°C.

Anschließend walzte man zu einer etwa 0,5 mm dicken Folie aus, die man abzieht und deren Weißgrad man an mehreren Stellen mißt und mittelt. Die so ermittelten Weißgrade (nach Ciba-Geigy) sowie die entsprechenden Nuancen sind für verschiedene Mischungsverhältnisse in den folgenden Tabellen zusammengefaßt.

Als Verbindungen unter der Formel 1 wurden die Aufheller mit der folgenden Konstitution eingesetzt:

DE 33 13 332 C2

Aufheller	GewTeile	Aufheller	GewTeile	Weißgrad c.g.	Nuance	
la	10		_	148	~0,2 B	
a	9	2	1	152	0,2 B	
a	7	2	3	156	0,4 B	
la	5	2	5	159	0,7 G	
la	3	2	7	161	0,8 G	
la	1	2	9	162	0,2 G	
_	_	2	10	162	1,1 G	
a	10	_	_	148	-0,2 B	
la	9 7	3 3 3	1	153	0,0 B	
la	7	3	3	155	0,3 B	
la	5	3	5	160	0,7 G	
la	3	3 .	7	162	0,7 G	
la	1	3	9	163	1,0 G	
_	***	3 3	10	162	1,2 G	
la	10	-	-	149	-0,2 B	
la	9	4	1	157	0,0 B	
la	7	4	3	163	0,1 B	
1 a	5	4	5	169	0,2 B	
1a	3	4	7	173	0,4 B	
1a	1	4	9	178	0,4 B	
	_	4	10	178	0,5 G	
1a	10	_	-	148	-0,2 B	
1a	9	5	1	155	0,1 B	
1a	7	5 5	3	163	0,3 B	
1a	5	5	5	170	0,4 B	
1a	3	5	7	176	0,7 G	
1a	1	5 5 5	9	180	0,9 G	
_	-	5	10	178	1,0 G	
1a	10	-	-	150	-0,2 B	
1a	9	7	1	159	-0,1 B	
1a	7	7	3	167	-0,1 B	
1a	5	7	5	175	0,1 B	
1a	3	7	7	180	0,2 B	
1a	1	7	9	183	0,4 B	
	-	7	10	185	0,4 B	
1a	10	-	1	152 160	0,2 B 0,0 B	
1a	9		1	169	+0,3 G	
1a	7	6	3 5		0,5 G	
1a	5	6	3 7	172	0,7 G	
1a	3	6	7	178		
1a —	1	6 6	9 10	181 182	0,9 G 0,9 G	
	10	•		154	0,1 B	
1b	10	9		159	0,5 G	
1b	9	3 3 3 3	1	162	0,6 G	
1b	7	3	3 5 7		0,8 G	
1b	5	3	ɔ	166	1,0 G	
1b	3	3	9	168 170	1,0 G 1,0 G	
1b	1					

Patentansprüche

1. Mischungen von optischen Aufhellern bestehend aus 1 bis 99 Gew.-% einer Verbindung der Formel 1

65

worin R C_1 – C_6 -Hydroxyalkyl, Amino, C_1 – C_6 -Alkylamino oder C_1 – C_6 -Dialkylamino bedeutet, und 99 bis 1 Gew.-% einer Verbindung der folgenden Formeln 2 bis 8

$$CH = CH \longrightarrow CH = CH \longrightarrow OCH_3$$
(4)

$$CH = CH - CH_{0}$$
(5)

$$NC \longrightarrow CH = CH \longrightarrow CH = CH \longrightarrow CN$$
 (6)

$$CH = CH - CH = CH - CN$$
CN CN

$$CH = CH - CH = CH - (8)$$

2. Verwendung der Mischungen nach Anspruch 1 zum Aufhellen von Polyvinylchlorid in der Masse.

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

□ OTHER: _____